

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-099632

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

C08J 7/04

D21H 19/20

(21)Application number : 07-260062

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1995

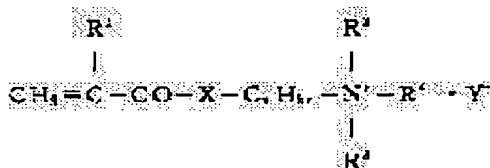
(72)Inventor : MAKINO SHIGETO  
MITSUTAKE TATSUO

## (54) RECEIVING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To especially enhance the water resistance of a printing part, in a receiving material suitably used in ink jet recording, by adding a cationic copolymer emulsion with specific glass transition temp. on at least the surface of a base material.

SOLUTION: A copolymer emulsion consisting of 15-50wt.% of a unit kind of a monomer represented by formula and 85-50wt.% of a unit derived from one kind of a vinyl monomer (B) copolymerizable with the monomer A and containing no surfactant and having glass transition temp. of -20° C or less is applied to at least the surface of a base material and dried to form a receiving material. In the formula, R1 is hydrogen or methyl, X is O or NH, R3 and R4 are a 1-4C alkyl group, R4 is hydrogen or a 1-4 alkyl, n is an integer of 2-5 and YT is an anion forming a salt.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-99632

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
B 4 1 J 2/01			C 0 8 J 7/04	H
C 0 8 J 7/04			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
D 2 1 H 19/20			D 2 1 H 1/34	E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-260062	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月6日	(72) 発明者	牧野 重人 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	光武 達雄 千葉県市原市姉崎海岸5-1 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

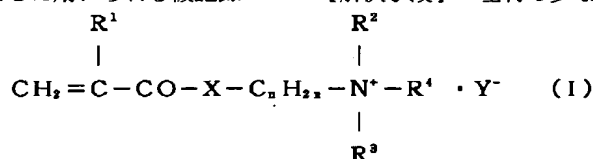
(54) 【発明の名称】 被記録材

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録などに用いられる被記録\*

\* 材に良好な耐水性を付与する。

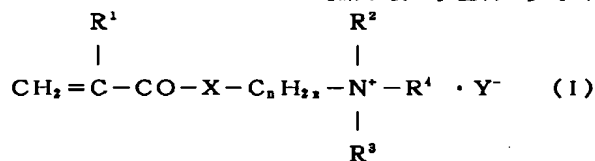
【解決手段】 基材の少なくとも表面に、式 (I)



(R<sup>1</sup> は水素またはメチルを、XはOまたはNHを、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> は各々独立に炭素数1~4のアルキルを、R<sup>4</sup> は水素または置換されていてもよい炭素数1~4のアルキルを、nは2~5の整数を、Y<sup>-</sup> は塩を形成する陰イオンを表す) で示される少なくとも一種のモノマー (A) から導かれる単位が15~50重量%、および該

モノマー (A) 以外のモノマーであって、モノマー (A) と共重合可能な少なくとも一種のビニルモノマー (B) から導かれる単位が85~50重量%よりなり、かつ界面活性剤を含有せず、そのガラス転移温度が-20℃以下である共重合体エマルジョンを含有させ、その後乾燥して被記録材とする。

【特許請求の範囲】



(式中、 $R^1$  は水素またはメチルを、 $X$ はOまたはNHを、 $R^2$  および $R^3$  は各々独立に炭素数1～4のアルキルを、 $R^4$  は水素または置換されていてもよい炭素数1～4のアルキルを、 $n$ は2～5の整数を、 $Y^-$  は塩を形成する陰イオンを表す)で示される少なくとも一種のモノマー(A)から導かれる単位が15～50重量%、および該モノマー(A)以外のモノマーであって、モノマー(A)と共重合可能な少なくとも一種のビニルモノマー(B)から導かれる単位が85～50重量%よりなり、かつ界面活性剤を含有せず、そのガラス転移温度が-20℃以下である共重合体エマルジョンを含有させ、その後乾燥してなることを特徴とする被記録材。

【請求項2】ビニルモノマー(B)が、N-メチロール(メタ)アクリルアミドまたはそのアルキルエーテルを含有する請求項1記載の被記録材。

【請求項3】 $R^4$  が水素またはメチルである請求項1または2記載の被記録材。

【請求項4】基材が紙である請求項1～3のいずれかに記載の被記録材。

【請求項5】基材1㎡あたり、共重合体エマルジョンを乾燥重量で0.01～20g含有する請求項1～4のいずれかに記載の被記録材。

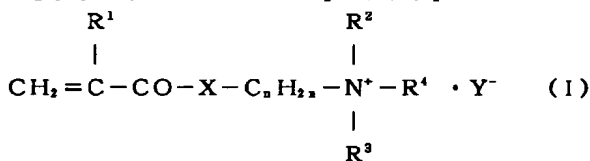
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクによる記録、特にインクジェット記録に用いるのに好適な、記録用紙などの被記録材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を発生、飛翔させ、紙などの被記録材にこの液滴を付着させて記録を行うものである。この方式は、高速印字が可能であり、騒音が小さく、また多色化が容易であることから、カラー画像などの記録装置として種々の用途に用いられ、急速に普及しつつある。それに伴い、インクジェット用の被記録材に対してはより高度な特性が要求されるようになってい



【0010】(式中、 $R^1$  は水素またはメチルを、 $X$ はOまたはNHを、 $R^2$  および $R^3$  は各々独立に炭素数1～4のアルキルを、 $R^4$  は水素または置換されていても

\* \* 【請求項1】基材の少なくとも表面に、式(I)

※る。

【0003】かかる被記録材には、例えば次のような特性が要求される。

【0004】① インクを速やかに吸収し、しみなどが発生しないこと、

② 印字濃度が高く、インクの発色性に優れていること、

③ 多量のインクを吸収してもシートに弛みを生じないこと、

④ シートおよび印字部に耐水性があり、水が付着しても画像にしみや流れ出しがないこと、

⑤ シートおよび印字部に耐光性があり、明所に長期間保存あるいは掲示しても画像に褪色や変色が発生しないことなど。

【0005】こうした諸要求を満たすために、これまでも様々な提案がなされてきたが、特に耐水性において、未だ市場の要求を十分満足するには至っていない。

【0006】以前から知られている改善策として、カチオン性界面活性剤を被記録材に含有させる方法(特開昭56-99693号公報)や、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)のようなカチオン性ポリマーを被記録材に含有させる方法(特開昭59-20696公報)などがあるが、特に被記録材自体および印字部の耐水性において、必ずしも満足しうるものとはいいがたかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、印字濃度が高く、インクの発色性に優れるとともに、とりわけ印字部に卓越した耐水性を付与することができる被記録材を提供することにある。本発明者らは、かかる目的を達成すべく研究を重ねた結果、基材に特定のカチオン性共重合体エマルジョンを適用することにより、優れた性能が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材の少なくとも表面に、式(I)

【0009】

よい炭素数1～4のアルキルを、 $n$ は2～5の整数を、 $Y^-$  は塩を形成する陰イオンを表す)で示される少なくとも一種のモノマー(A)から導かれる単位が15～50

0重量%、および該モノマー(A)以外のモノマーであって、モノマー(A)と共重合可能な少なくとも一種のビニルモノマー(B)から導かれる単位が85~50重量%よりなり、かつ界面活性剤を含有せず、そのガラス転移温度が-20℃以下である共重合体エマルジョンを含有させ、その後乾燥してなる被記録材を提供するものである。

【0011】本発明の特徴は、特定のカチオン性共重合体エマルジョンを、被記録材を構成する基材に含有させた点にある。このような特定の成分を基材中に含有させることによって、特に印字部の耐水性が向上する。

【0012】本発明で使用するカチオン性共重合体エマルジョンの構成成分であるモノマー(A)は、共重合体を構成するモノマー全量を基準に15~50重量%の範囲で使用される。モノマー(A)が15重量%未満であると耐水性が不足し、50重量%を超えると耐光性の低下が著しくなるため、不都合である。また、共重合体のガラス転移温度を-20℃以下とすることにより、通常の乾燥条件で十分な耐水性とバインダーとしての接着強度が得られる。ここでいうガラス転移温度は、共重合体エマルジョンを乾燥させて得られる固体から測定される値である。さらにこの共重合体エマルジョンは、界面活性剤を含有してはならず、界面活性剤が存在しないことにより、耐水性低下の防止が可能となる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明で使用するカチオン性共重合体エマルジョンの構成成分であるモノマー(A)は、前記式(1)で示されるものである。式中のR'は、水素または置換されていてもよい炭素数1~4のアルキルであり、ここで、アルキルに置換してもよい基としては、水酸基、ハロゲン原子、フェニル基、エポキシ基などが挙げられる。工業的入手の容易さからすると、R'は水素またはメチルであるのが好ましい。また、Y'は塩を形成する陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン(CI<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等)、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、HCOO<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>などが例示される。これらのうち、ハロゲンイオン、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>が好ましい。

【0014】モノマー(A)の具体例としては、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類またはジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類の無機酸塩、有機酸塩および、4級化剤による第4級アンモニウム塩があげられる。ここで、無機酸塩としては、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩などがあげられ、有機酸塩としては、酢酸塩、蟻酸塩などがあげられる。また4級化剤としては、塩化メチル、ジエチル硫酸、エビハロヒドリン、ベンジルクロライドなどがあげられる。

【0015】ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類としては、ジメチルアミノエチルアクリレ-

ト、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノブチルアクリレート、ジ-n-プロピルアミノエチルアクリレート、ジ-n-プロピルアミノプロピルアクリレート、ジ-n-プロピルアミノブチルアクリレート、ジ-n-ブチルアミノエチルアクリレート、ジ-n-ブチルアミノプロピルアクリレート、ジ-n-ブチルアミノブチルアクリレート、1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピルアクリレート、2-メチル-3-ジメチルアミノプロピルアクリレートなど、およびこれらに対応するメタクリレート類を例示することができる。

【0016】またジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類としては、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノブチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノブチルアクリルアミド、ジ-n-プロピルアミノエチルアクリルアミド、ジ-n-プロピルアミノプロピルアクリルアミド、ジ-n-プロピルアミノブチルアクリルアミド、ジ-n-ブチルアミノエチルアクリルアミド、ジ-n-ブチルアミノプロピルアクリルアミド、ジ-n-ブチルアミノブチルアクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(2-メチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミドなど、およびこれらに対応するメタクリルアミド誘導体を例示することができる。

【0017】これらのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類およびジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類のなかでも、特に好ましいものとしては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミドおよびジエチルアミノプロピルメタクリルアミドをあげることができる。また、これらの4級化物も好ましく用いられる。

【0018】以上にあげたジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類またはジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類の無機酸塩、有機酸塩および4級アンモニウム塩は、それぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を組み合わせ用いることもできる。

【0019】本発明で使用する共重合体の構成成分であるビニルモノマー(B)は、上記モノマー(A)以外の

10

20

30

40

50

モノマーであって、モノマー(A)と共重合可能な少なくとも一種のものである。かかるビニルモノマー(B)としては例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンの如きスチレン系化合物類、エチレン、プロピレンの如きオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデンの如きハロゲン化オレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ吉草酸ビニル、ビバル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パーサチック酸ビニルの如きビニルエステル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリの如き(メタ)アクリル酸と炭素数1~18の脂肪族アルコールとのエステル類、(メタ)アクリロニトリル、その他グリシジル基、N-メチロール基、アルコキシメチル基、アミド基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、メトキシ基、スルホン酸基の如き官能基を有するビニルモノマー、二個以上の重合性不飽和結合を有するビニルモノマーなどを例示することができる。

【0020】上記の官能基を含有するビニルモノマーの具体例としては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルスルホン酸またはその塩などをあげることができる。

【0021】また、上記の二個以上の重合性不飽和結合を有するビニルモノマーの具体例としては、ブタジエン、イソプレンの如き脂肪族ジエン類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートの如きポリ(メタ)アクリレート類、ジビニルベンゼン、ジアリルマレエート、アリル(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、メチレンビスアクリルアミドなどをあげることができる。

【0022】ビニルモノマー(B)の少なくとも一成分として、N-メチロール(メタ)アクリルアミドまたはそのアルキルエーテルを用いた場合には、そこから得られる共重合体エマルジョンを適用した被記録材が、耐水性において特に優れるという利点を得られる。ここで、アルキルエーテルを構成するアルキルは、炭素数1~4であるのが好ましく、N-メチロール(メタ)アク

リルアミドのアルキルエーテルの具体例としては、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどがあげられる。このようなN-メチロール(メタ)アクリルアミドまたはそのアルキルエーテルを用いる場合は、モノマー全体の量を基準に0.1~10重量%の範囲とし、他のビニルモノマー(B)を併用するのが好ましい。より好ましくは、N-メチロール(メタ)アクリルアミドまたはそのアルキルエーテルは、モノマー全体の量を基準に0.2~5重量%の範囲で用いられる。

【0023】本発明で使用するカチオン性重合体エマルジョンは、以上説明したモノマー(A)およびビニルモノマー(B)を共重合させることにより得られる。この共重合体エマルジョンを製造するにあたって、界面活性剤を存在させることは、そのエマルジョンを適用した被記録材の耐水性を低下させることにつながるため、界面活性剤の使用は避けなければならないが、その他の条件は常法に従うことができる。

【0024】重合は一般に水媒体中で行われ、この際重合開始剤を用いるのが好ましい。使用する重合開始剤としては、フリーラジカルを発生する化合物であればいずれでもよく、例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジ塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイドなど、またはこれらと還元剤の組合せが好ましく用いられる。また、過硫酸アンモニウムの如きアニオン性の重合開始剤も使用可能である。重合開始剤の使用量は特に制限されないが、モノマーの残存量をできるだけ少なくするのが好ましいことから、モノマー全量に対して、重合開始剤を0.05~5重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0025】重合温度は特に制限されないが、適当な重合温度は30~100℃、好ましくは40~80℃である。30℃より低い温度では、モノマーの重合率が低下する傾向にあり、好ましくない。また、反応系にモノマーを添加する方法も特に制限されるものでなく、例えば、その全量を最初に添加して重合を行ってもよいし、分割添加または連続添加して重合を行ってもよい。

【0026】かくして得られるカチオン性共重合体エマルジョンは、本発明に従って、被記録材の基材に適用される。ここで用いる基材として、代表的には紙をあげることができるが、布、樹脂フィルム、合成紙なども使用可能である。

【0027】本発明においては、カチオン性重合体エマルジョンを少なくとも基材の表面に存在させればよく、もちろん基材の表面のほか、その内部に存在していても差し支えない。かかるカチオン性重合体エマルジョンを

基材の少なくとも表面に含有させるにあたっては、例えば、このエマルジョンを含浸液に添加し、これに基材を含浸して処理する方法、このエマルジョンを含有せしめた塗工液を、ロールコーター、リバースロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、スプレーコーターの如き通常の塗工装置を用いて基材表面に塗工し、乾燥する方法などが適用できる。

【0028】こうした含浸液または塗工液には、他の成分を併用することも可能である。例えば、公知の微粉ケイ酸、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウムの如き無機質顔料類、デンプン、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミドの如き水溶性高分子類、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、カチオン性を付与されたポリアクリルアミドの如きカチオン性水溶性重合体、合成ゴムラテックス、エチレン酢酸ビニル系エマルジョンの如き合成樹脂エマルジョン類、さらには分散剤、蛍光染料、pH調整剤、消泡剤、潤滑剤などの各種添加剤をあげることができる。

【0029】本発明において、カチオン性共重合体エマルジョンは、基材1㎡あたり、乾燥重量で0.01～20gの範囲で含有させるのが適当であり、さらには0.1～10gの範囲で含有させるのがより好ましい。この共重合体の含有量があまり少ないと、本発明で目的とする耐水性などの効果が十分に発揮されにくくなる。また、この共重合体の含有量があまり多くなっても、効果はさほど増加しないので、経済的に不都合を生じる。

#### 【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

#### 【0031】合成例1

還流冷却器、温度計、および攪拌機を備えた2リットルのセパラブルフラスコに、水660g、スチレン10g、アクリル酸ブチル70g、およびメタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの80%水溶液25gを仕込み、80℃に昇温したあと、反応系内を窒素ガスで置換した。次にスチレン40g、アクリル\*

\*酸ブチル270g、メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの80%水溶液100g、およびN-メチロールアクリルアミドの10%水溶液100gを4時間かけて、また同時に、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジ塩酸塩の5%水溶液50gを5時間かけて、それぞれ一定速度で反応系に供給して反応させ、重合を終了した。冷却後、100メッシュのステンレス鋼にて重合液を濾過した。得られたエマルジョンは乳白色の均一な水分散液であり、固形分38%、粘度150cps（BL型粘度計、回転数60回転/分に測定）であった。

【0032】また、ガラス棒を用いて上記エマルジョン数十gをフィルム状に薄く延ばし、60℃で30分以上乾燥したものを10～15g精秤採取して、アルミニウム箔製のセルに入れ、熱分析システム（セイコー電子工業社製 SSC 5000 熱分析システム）を用い、10℃/分の昇温速度で-100℃から100℃まで昇温してガラス転移温度を測定したところ、このエマルジョンのガラス転移温度は-34℃であった。

【0033】合成例2～4および比較合成例1～3モノマーの種類および量を表1に示したとおりに変更した以外は、合成例1と同様に行い、表1の結果を得た。なお、比較合成例1における界面活性剤は、反応当初から存在させ、その量はモノマー全量に対する割合で表した。また、表1にある各成分の略号は、次のとおりの意味を表す。

【0034】DMC：メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド；式（1）において、 $R^1 = CH_3$ 、 $X = O$ 、 $n = 2$ 、 $R^2 = R^3 = R^4 = C$   
H<sub>3</sub>、 $Y^- = Cl^-$ の化合物

DMA：アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド；式（1）において、 $R^2 = H$ 、 $X = NH$ 、 $n = 3$ 、 $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ 、 $Y^- = Cl^-$ の化合物

ST：スチレン

MMA：メタクリル酸メチル

BA：アクリル酸ブチル

N-MAM：N-メチロールアクリルアミド

LTAC：ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド

#### 【0035】

#### 【表1】

合 成 例				比較合成例		
1	2	3	4	1	2	3
共重合体の成分 (%)						
モノマー (A)						
DMC	20	30	20	-	20	5 20



9	10						
DMA	-	-	-	30	-	-	-
ビニルモノマー (B)							
ST	10	5	-	5	10	20	48
MMA	-	-	10	-	-	-	-
BA	68	63	68	68	68	73	30
N-MAM	2	2	2	2	2	2	2
界面活性剤 LTAC	-	-	-	-	2	-	-
ガラス転移温度 (°C)	-34	-35	-32	-30	-35	-30	+20

## 【0036】実施例および比較例

合成例1～4および比較合成例1～3で合成したエマルジョンを用い、下記配合にて塗工用組成物を作成した。

【0037】微粉ケイ酸 100部  
 ポリビニルアルコール 50部  
 エマルジョン (乾燥重量) 25部または50部  
 水 850部

【0038】基材として、坪量が80g/m<sup>2</sup>であり、ステキトサイズ度が30秒である一般上質紙を使用し、この基材表面に上記塗工用組成物を乾燥塗工量が10g/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーロッドにより塗工し、120℃で2分間乾燥させ、さらに熱プレス機にて110℃で\*

\*1分間の熱処理を施して被記録材を得た。この被記録材上に、キャノン社製カラープリンター BJC-600Jを用いてインクジェット記録を行った。得られた画像の耐水性を以下のようにして評価し、結果を表2に示した。

## 【0039】耐水性評価方法

記録後の試料を、温度25℃、相対湿度60%の恒温室内に半日以上放置したあと、25℃の水道水中に5分間浸漬し、乾燥するまで静置してから、濃度をマクベス濃度計により測定した。

## 【0040】

【表2】

使用 エマルジョン	添加量 (部)	マ ク ベ ス 濃 度			
		イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
合成例1	25	1.57	1.80	1.68	1.78
	50	1.66	1.85	1.71	1.81
" 2	25	1.60	1.84	1.68	1.80
	50	1.70	1.88	1.72	1.84
" 3	25	1.58	1.78	1.66	1.78
	50	1.64	1.83	1.69	1.82
" 4	25	1.58	1.81	1.67	1.77
	50	1.61	1.85	1.70	1.82
比較合成例1	25	1.42	1.56	1.50	1.62
	50	1.46	1.60	1.55	1.66
" 2	25	1.38	1.09	1.26	1.23
	50	1.44	1.18	1.32	1.27
" 3	25	1.43	1.34	1.46	1.46
	50	1.48	1.41	1.52	1.50
使用せず	0	0.79	0.23	0.34	0.38

## 【0041】

【発明の効果】本発明の被記録材は、水溶性インクにより印字される記録画像が卓越した耐水性を示すなど、イ

ンクジェット記録をはじめとする各種記録に適している。

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

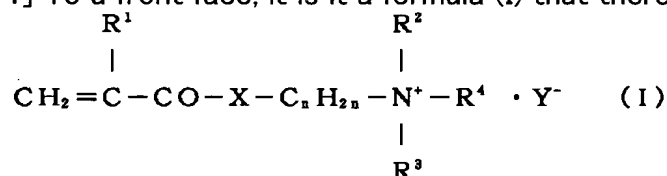
---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

[Claim 1] To a front face, it is it a formula (I) that there are few base materials.



(As for R1, R2 and R3 respectively the alkyl of carbon numbers 1-4 independently for O or NH among a formula, as for X) [ hydrogen or a methyl ] R4 Hydrogen or the alkyl of carbon numbers 1-4 which may be replaced n -- the integer of 2-5 -- Y- the anion which forms a salt -- expressing -- the unit drawn from a kind of monomer (A) shown at least 15 to 50% of the weight And are monomers other than this monomer (A), and the unit drawn from at least a monomer (A) and a kind of vinyl monomer (B) which can be copolymerized consists of 85 - 50 % of the weight. And the recorded material characterized by not containing a surfactant, but making the copolymer emulsion the glass transition temperature of whose is -20 degrees C or less contain, and coming to dry after that.

[Claim 2] The recorded material according to claim 1 with which a vinyl monomer (B) contains N-methylol (meta) acrylamide or its alkyl ether.

[Claim 3] R4 Recorded material according to claim 1 or 2 which is hydrogen or a methyl.

[Claim 4] The recorded material according to claim 1 to 3 whose base material is paper.

[Claim 5] The recorded material according to claim 1 to 4 which contains per two and 0.01-20g of copolymer emulsions with dry weight 1m of base materials.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] It is related with recorded materials, such as a suitable record form to use this invention for the record by water color ink, especially ink-jet record.

[0002]

[Description of the Prior Art] An ink-jet recording method records by generating, making the minute drop of ink fly by various working principles, and making this drop adhere to recorded materials, such as paper. Since this method is printable high-speed, and its ambient noise is small and multiple-color-izing is easy for it, as recording devices, such as a color picture, it is used for various intended use and is spreading quickly. In connection with it, a more advanced property requires from the recorded material for ink jets.

[0003] The following properties are required of such a recorded material, for example.

[0004] \*\* That absorb ink quickly and a blot etc. does not occur and \*\* printing concentration are high, and excel in the coloring nature of ink, Even if durability is in not producing slack on a sheet even if it absorbs a lot of ink, \*\* sheet, and the printing section and water adheres, in a picture image \*\* Flow out and are [ being / a blot / , ] poor, \*\* Even if lightfastness is in a sheet and the printing section and it saves or notifies a bright place for a long period of time, neither a tenebrescence nor stain occurs in a picture image.

[0005] Although proposals various until now have been made in order to fill many such demands, especially in durability, it has still come to satisfy a demand of a commercial scene enough.

[0006] Although there were technique (Provisional-Publication-No. 56-99693 number official report) of making a recorded material containing a cation nature surfactant, a method (Provisional-Publication-No. 59-20696 official report) of making a recorded material contain a cation nature polymer [ like / of poly (diaryl dimethylannmonium chloride) ], etc. as a remedy known from before, in the durability of the recorded material itself and the printing section, it was especially hard to call it what may not necessarily be satisfied.

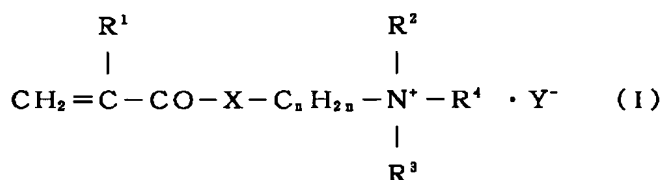
[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] While the purpose of this invention has high printing concentration and excelling in the coloring nature of ink, it is in offering the recorded material which can give the durability which excelled in the printing section especially. As a result of repeating a research that such a purpose should be attained, by applying a specific cation nature copolymer emulsion to a base material, this invention persons found out that the outstanding performance was obtained, and completed this invention.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention is it a formula (I) that there are few base materials to a front face.

[0009]



[0010] (As for R1, R2 and R3 respectively the alkyl of carbon numbers 1-4 independently for O or NH among a formula, as for X) [ hydrogen or a methyl ] R4 Hydrogen or the alkyl of carbon numbers 1-4 which may be replaced n -- the integer of 2-5 -- Y- the anion which forms a salt -- expressing -- the unit drawn from a kind of monomer (A) shown at least 15 to 50% of the weight And are monomers other than this monomer (A), and the unit drawn from at least a monomer (A) and a kind of vinyl monomer (B) which can be copolymerized consists of 85 - 50 % of the weight. And do not contain a surfactant, but the copolymer emulsion the glass transition temperature of whose is -20 degrees C or less is made to contain, and the recorded material which it comes to dry after that is offered.

[0011] The characteristic feature of this invention is in the point of having made the base material which constitutes a recorded material containing a specific cation nature copolymer emulsion. Especially the durability of the printing section improves by making such a specific component contain in a base material.

[0012] The monomer (A) which is the constituent of the cation nature copolymer emulsion used by this invention is used in 15 - 50% of the weight of the domain on the basis of the monomer whole quantity which constitutes a copolymer. Since a light-fast fall will become remarkable if durability runs short if a monomer (A) is less than 15 % of the weight, and 50 % of the weight is exceeded, it is inconvenient. Moreover, the bond strength as durability sufficient on usual xeransis conditions and a binder is obtained by making the glass transition temperature of a copolymer into -20 degrees C or less. A glass transition temperature here is a value measured from the solid-state which is made to dry a copolymer emulsion and is obtained. Furthermore, this copolymer emulsion must not contain a surfactant, and when a surfactant does not exist, the prevention of a waterproof fall of it is attained.

[0013]

[Embodiments of the Invention] The monomer (A) which is the constituent of the cation nature copolymer emulsion used by this invention is shown by the aforementioned formula (I). R4 in a formula It is hydrogen or the alkyl of carbon numbers 1-4 which may be replaced, and a hydroxyl group, a halogen atom, a phenyl group, an epoxy group, etc. are mentioned as base which may be replaced by the alkyl here. It is R4, judging from the ease of a industrial acquisition. It is desirable that they are hydrogen or a methyl. moreover, Y- the anion which forms a salt -- expressing -- concrete -- halogen ion, CH3OSO3- (Cl-, Br-, I-, etc.), C2H5</SUB> SO3-, HSO4-, H2PO4-, CH3COO-, HCOO-, and NO3- etc. -- it is illustrated Among these, halogen ion, CH3OSO3 - And HSO4 - It is desirable.

[0014] As the example of a monomer (A) The inorganic-acid salt of dialkylamino alkyl (meta) acrylate or dialkylamino alkyl (meta) acrylamides, organic acid chloride, and the quarternary ammonium salt by the 4th class-ized agent are raised. Here, as an inorganic-acid salt, a hydrochloride, a sulfate, a nitrate, phosphate, etc. are raised and acetate, a formate, etc. are raised as organic acid chloride. Moreover, as the 4th class-ized agent, a methyl chloride, a diethyl sulfate, epihalohydrin, benzyl chloride, etc. are raised.

[0015] As dialkylamino alkyl (meta) acrylate dimethylamino ethyl acrylate, dimethylaminopropylacrylate, Dimethylamino butyl acrylate, diethylamino ethyl acrylate, Diethylamino propylacrylate, diethylamino butyl acrylate, G n-propylamino ethyl acrylate, G n-propylamino propylacrylate, G n-propylamino butyl acrylate, G n-butylamino ethyl acrylate, G n-butylamino propylacrylate, G n-butylamino butyl acrylate, 1 and 1-dimethyl-3-dimethylaminopropylacrylate, 2-methyl-3-dimethylaminopropylacrylate, etc. can illustrate the methacrylate corresponding to these.

[0016] moreover, as dialkylamino alkyl (meta) acrylamides A dimethyl aminoethyl acrylamide, a

dimethylamino propyl acrylamide, A dimethylamino butyl acrylamide, a diethylaminoethyl acrylamide, A diethylamino propyl acrylamide, a diethylamino butyl acrylamide, A G n-propyl aminoethyl acrylamide, a G n-propylamino propyl acrylamide, A G n-propylamino butyl acrylamide, a di-n-butyl aminoethyl acrylamide, A G n-butylamino propyl acrylamide, a G n-butylamino butyl acrylamide, N-(1 and 1-dimethyl-3-dimethylamino propyl) acrylamide, N-(2-methyl-3-dimethylamino propyl) acrylamide, etc. can illustrate the methacrylamide derivative corresponding to these.

[0017] Also in these dialkylamino alkyl (meta) acrylate and dialkylamino alkyl (meta) acrylamides, as a desirable thing especially Dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, Dimethylamino ethyl acrylate, diethylamino ethyl acrylate, Dimethylamino propyl methacrylate, Dimethylaminopropylacrylate, A dimethylamino propyl acrylamide, dimethylaminopropyl methacrylamide, a diethylamino propyl acrylamide, and diethylamino propyl methacrylamide can be raised. Moreover, the 4th class ghosts of these are also used preferably.

[0018] The inorganic-acid salt of the dialkylamino alkyl (meta) acrylate raised above or dialkylamino alkyl (meta) acrylamides, organic acid chloride, and quarternary ammonium salt can also be used independently, respectively, and can also be used combining two or more sorts.

[0019] The vinyl monomers (B) which are the constituents of the copolymer used by this invention are monomers other than the above-mentioned monomer (A), and are a kind of things in which a monomer (A) and copolymerization are possible at least. As such a vinyl monomer (B), for example, styrene, vinyltoluene, The styrene system compounds like an alpha methyl styrene, ethylene, and the olefins like a propylene A vinyl chloride and halogenation olefins like a vinylidene chloride Vinyl acetate, A propionic-acid vinyl, a butyric-acid vinyl, an isovaleric-acid vinyl, a pivalic-acid vinyl, The vinyl esters like a lauric-acid vinyl and a \*\*\*\*\* tic acid vinyl A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), a butyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid 2-ethylhexyl, acrylic-acid (meta) lauryl, (Meta) The ester of the acrylic acid like acrylic-acid stearyl (meta), and the fatty alcohol of carbon numbers 1-18 (Meta) Acrylonitrile in addition a glycidyl group, N-methylol machine, (Meta) The vinyl monomer which has an alkoxy methyl group, an amide group, a carboxyl group, a hydroxyl, a methoxy machine, and a functional group like a sulfonic group, the vinyl monomer which has two or more polymerization nature unsaturated bonds can be illustrated.

[0020] As an example of the vinyl monomer containing the above-mentioned functional group A N-methylol (meta) acrylamide, N-methoxymethyl (meta) acrylamide, An N-ethoxy methyl (meta) acrylamide, an N-propoxy methyl (meta) acrylamide, An N-butoxy methyl (meta) acrylamide, an N-iso butoxy methyl (meta) acrylamide, (Meta) An acrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, an acrylamide (meta), 2-hydroxyethyl (meta) acrylamide, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, a vinyl sulfonic acid, or its salt can be raised.

[0021] moreover, as an example of the vinyl monomer which has the two or more above-mentioned polymerization nature unsaturated bonds A butadiene, the aliphatic dienes like an isoprene, ethylene \*\*\*\*\* (meta) acrylate, Tetrapod ethylene \*\*\*\*\* (meta) acrylate, butylene \*\*\*\*\* (meta) acrylate, Neopentyl \*\*\*\*\* (meta) acrylate, \*\*\*\*\* roll pro pantry (meta) acrylate, The poly (meta) acrylate like pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate A divinylbenzene, diallyl maleate, allyl-compound (meta) acrylate, triallyl isocyanurate, a triaryl \*\*\*\*\* rate, a methylene screw acrylamide, etc. can be raised.

[0022] The advantage that the recorded material which applied the copolymer emulsion obtained from there is excellent especially in durability as at least 1 component of a vinyl monomer (B) when N-methylol (meta) acrylamide or its alkyl ether is used is acquired. Here, as for the alkyl which constitutes alkyl ether, it is desirable that they are carbon numbers 1-4, and N-methoxymethyl (meta) acrylamide, an N-ethoxy methyl (meta) acrylamide, an N-propoxy methyl (meta) acrylamide, an N-butoxy methyl (meta) acrylamide, an N-iso butoxy methyl (meta) acrylamide, etc. are raised as an example of the alkyl ether of N-methylol (meta) acrylamide. When using a such N-methylol (meta) acrylamide or its alkyl ether, it is desirable to use other vinyl monomers (B) together as 0.1 - 10% of the weight of a domain on the basis of the amount of the whole monomer. N-methylol (meta) acrylamide or its alkyl ether is more preferably used in 0.2 - 5% of the weight of the domain on the basis of the amount of the whole monomer.

[0023] Cation nature polymer emulsion used by this invention, It is obtained by carrying out copolymerization of the monomer (A) and vinyl monomer (B) which were explained above. Since it is connected with making a surfactant exist reducing the durability of the recorded material which applied the emulsion in manufacturing this copolymer emulsion, although use of a surfactant must be avoided, other conditions can follow a conventional method.

[0024] As for a polymerization, it is desirable for it to be carried out in a water medium generally and to use a polymerization initiator in this case. As a polymerization initiator to use, if it is the compound which generates a free radical, any will be sufficient, for example, the combination of these or reducing agents, such as a 2 and 2'-azobis (2-amidino propane) \*\* hydrochloride, an azobisisobutyronitril, benzoyl peroxide, a cumene hydroperoxide, and t-butyl hydroperoxide, will be used preferably. Moreover, the anionic polymerization initiator like an ammonium persulfate is also usable. Although especially the amount of the polymerization initiator used is not restricted, since it is desirable to lessen the amount of survival of a monomer as much as possible, it is desirable to use a polymerization initiator in 0.05 - 5% of the weight of the domain to the monomer whole quantity.

[0025] Although especially polymerization temperature is not restricted, 30-100 degrees C of suitable polymerization temperature are 40-80 degrees C preferably. It is in the inclination that the conversion of a monomer falls, at low temperature, and is not more desirable than 30 degrees C. Moreover, especially the technique of adding a monomer is not restricted to the system of reaction, either, the whole quantity may be added first, for example, a polymerization may be performed, it may split-add or continuity add and a polymerization may be performed.

[0026] The cation nature copolymer emulsion obtained in this way is applied to the base material of a recorded material according to this invention. As a base material used here, although paper can be raised typically, cloth, the resin film, the synthetic paper, etc. are usable.

[0027] In this invention, that what is necessary is just to make a cation nature polymer emulsion exist on the surface of a base material at least, even if it exists in its interior besides the front face of a base material of course, it does not interfere. The coating of the coating liquid which made the technique of a base material of adding this emulsion in sinking-in liquid in making a front face containing at least, for example, sinking in and processing a base material to this, and this emulsion contain such a cation nature polymer emulsion is carried out to a base-material front face using the usual coating equipment like a roll coater, a reverse roll coater, an air knife coating machine, a blade coating machine, and a spray coater, and the technique of drying etc. can be applied.

[0028] In such sinking-in liquid or coating liquid, it is also possible to use other components together. For example, a well-known flour silicic acid, clay, talc, the diatom earth, a calcium carbonate, A barium sulfate, titanium oxide, a zinc oxide, a satin white, and the minerals pigments like an aluminum silicate Starch, gelatin, casein, gum arabic, a sodium alginate, A carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, A sodium polyacrylate and the water soluble polymers like a polyacrylamide poly (diaryl dimethylnnmonium chloride), polyethyleneimine, A poly-allylamine, a polyvinyl amine, the cation nature water-soluble polymer like the polyacrylamide to which cation nature was given, A synthetic rubber latex and synthetic-resin emulsions like an ethylene vinyl acetate system emulsion Various additives, such as a dispersant, a fluorescent dye, pH regulator, a defoaming agent, and lubricant, can be raised further.

[0029] In this invention, it is suitable for the cation nature copolymer emulsion to make it contain in 0.01-20g per two and with dry weight 1m of base materials, and also it is more desirable to make it contain in 0.1-10g. If there are not much few contents of this copolymer, effects, such as durability made into the purpose by this invention, will become that it is fully hard to be demonstrated. Moreover, even if the content of this copolymer increases not much, since an effect does not increase so much, it produces un-arranging economically.

[0030]

~~[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples. Among an example, especially % and the section showing a content or the amount used are weight criteria, unless it refuses.~~

~~[0031] After having taught 660g [of water], and styrene 10g, 70g of butyl acrylates, and 25g of~~

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## EXAMPLE

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples. Among an example, especially % and the section showing a content or the amount used are weight criteria, unless it refuses.

[0031] After having taught 660g [ of water ], and styrene 10g, 70g of butyl acrylates, and 25g of 80% aqueous solutions of \*\*\*\*\* ethyl trimethylammonium chloride to synthetic example 1 reflux condenser, the thermometer, and the 2l. separable flask equipped with the stirring machine and carrying out a temperature up to 80 degrees C, nitrogen gas replaced the inside of the system of reaction. Next, supply 50g of 5% aqueous solutions of a 2 and 2'-azobis (2-amidino propane) \*\* hydrochloride to the system of reaction at a fixed speed over 5 hours simultaneously, respectively, and styrene 40g, 270g of butyl acrylates, 100g of 80% aqueous solutions of \*\*\*\*\* ethyl trimethylammonium chloride, and 100g of 10% aqueous solutions of N-methylol acrylamide were made to react over 4 hours, and the polymerization was ended. Polymerization liquid was filtered in the stainless steel of 100 meshes after cooling. The obtained emulsion was the uniform water variance liquid of an opalescence, and was 150cps in 38% of solid contents, and viscosity (it measures in BL type viscometer and rotational frequency 60 revolution per minute).

[0032] Moreover, when extended thinly the 10g of the above-mentioned emulsion numbers in the shape of a film using the glass rod, carried out 10-15g precise-weighing extraction of what was dried 30 minutes or more at 60 degrees C, it put into the cell made from an aluminum foil, the temperature up was carried out from -100 degrees C to 100 degrees C by 10 degree-C programming rate for /using the thermal-analysis system ( SSC by SEIKO electronic industry company 5000 thermal-analysis system) and the glass transition temperature was measured, the glass transition temperature of this emulsion was -34 degrees C.

[0033] Except having changed as the modality and amount of one to synthetic examples 2-4 and example of comparison synthesis 3 monomer were shown in Table 1, it carried out like the synthetic example 1 and the result of Table 1 was obtained. In addition, the surfactant in the example 1 of comparison synthesis was made to exist from the time of a reaction, and expressed the amount with the rate over the monomer whole quantity. Moreover, the cable address of each component in Table 1 expresses the meaning as follows.

[0034] DMC: In \*\*\*\*\* ethyl trimethylammonium chloride; formula (I)  $R1 = CH3$ ,  $X = O$ ,  $n = 2$ ,  $R2 = R3 = R4 = CH3$ ,  $Y = Cl$  - Compound DMA: In acryloyl aminopropyl trimethylammonium chloride; formula (I)  $R1 = H$ ,  $X = NH$ ,  $n = 3$ , and  $R2 = R3 = R4 = CH3$ ,  $Y = Cl$  - Compound S T : Styrene MMA: Methyl methacrylate BA : Butyl-acrylate N-MAM : N-methylol acrylamide LTAC: Lauryl trimethylammonium chloride [0035]

[Table 1]

\*\*\*\*\* \*\* \*\* Example

Example of comparison synthesis 1 2 3 4 1 2 Component of a 3

\*\*\*\*\* copolymer (%)

Monomer (A)

DMC 20 30 20 - 20 5 20 DMA - - - 30 - - - Vinyl monomer (B)

ST 10 5 - 5 10 20 48 MMA - - 10 - - - BA 68 63 68 68 68 73 30 N-MAM 2 2 2 2 2 2

Surfactant LTAC- - -2 --

\*\*\*\*\* Glass transition temperature (\*\*) -34 -35 -32 -30 -35 -30 +20

\*\*\*\*\* [0036] The constituent for coatings was created by the following combination using the emulsion compounded in an example, the examples 1-4 of the example synthesis of a comparison, and the examples 1-3 of comparison synthesis.

[0037] Flour silicic acid 100 section polyvinyl alcohol 50 section emulsion (dry weight) The 25 sections or 50 \*\*\*\*\* The 850 sections [0038] Used the common paper of fine quality whose Stockigt sizing degree basis weights are 80g/m2, and is 30 seconds as a base material, carried out the coating with the wire rod so that the amount of xeransis coatings might become 10g/m2 about the above-mentioned constituent for coatings on this base-material front face, and it was made to dry for 2 minutes at 120 degrees C, heat treatment for 1 minute was further performed at 110 degrees C with the heat press machine, and the recorded material was obtained. On this recorded material, it is a color printer by the canon company. BJC-600J It used and ink-jet record was performed. The durability of the acquired picture image was evaluated as follows, and the result was shown in Table 2.

[0039] After putting the sample after the waterproof evaluation technique record until it was immersed for 5 minutes into 25-degree C city water and it dried, after leaving it more than half a day in the thermostatic chamber of the temperature of 25 degrees C, and 60% of relative humidity, concentration was measured by the Macbeth concentration meter.

[0040]

[Table 2]

\*\*\*\*\* Use An addition \*\* \*\*

\*\* \*\* \*\* Degree Emulsion (section) Yellow Magenta Cyanogen Black

\*\*\*\*\* The synthetic example 1

25 1.57 1.80 1.68 1.78 50 1.66 1.85 1.71 1.81 \*\* 2 25 1.60 1.84 1.68 1.80 50 1.70 1.88 1.72 1.84 \*\*  
3 25 1.58 1.78 1.66 1.78 50 1.64 1.83 1.69 1.82 \*\* 4 25 1.58 1.81 1.67 1.77 50 1.61 1.85 1.70 1.82

\*\*\*\*\* Example 1 of

comparison synthesis 25 1.42 1.56 1.50 1.62 50 1.46 1.60 1.55 1.66 \*\* 2 25 1.38 1.09 1.26 1.23 50  
1.44 1.18 1.32 1.27 \*\* 3 25 1.43 1.34 1.46 1.46 50 1.48 1.41 1.52 1.50 It is not used but is 0. 0.79  
0.23 0.34 0.38 \*\*\*\*\*

[Translation done.]